

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-256112

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>   | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|---------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 29/064              | M       |         |     |        |
| 35/10                       | 3 0 1 H |         |     |        |
| C 0 1 B 31/20               | A       |         |     |        |
| H 0 1 M 8/06                | G       |         |     |        |
| 8/12                        |         | 9444-4K |     |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 5 頁) |         |         |     |        |

(21) 出願番号 特願平6-74515

(22) 出願日 平成6年(1994)3月19日

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72) 発明者 渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2412番地の8

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

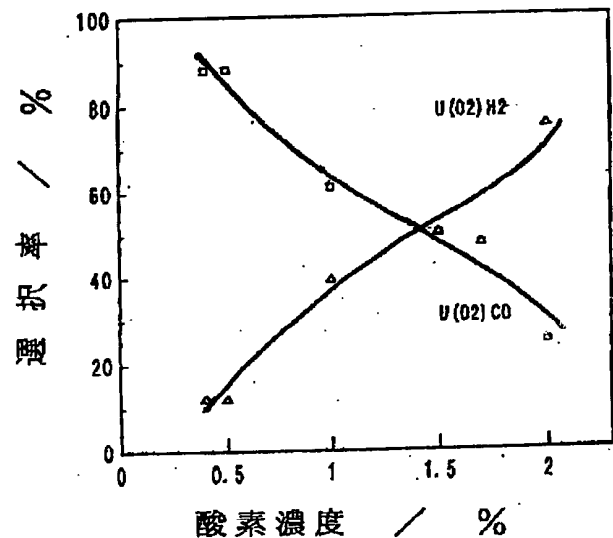
(54) 【発明の名称】 改質ガス酸化触媒及び該触媒を用いた改質ガス中一酸化炭素の酸化方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の燃料として用いられる改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して、水素ガスの酸化を抑制する酸化触媒及び酸化方法を提供する。

【構成】 0.4 乃至 2 nm の細孔を有するゼラオイト等の担体に、白金等の触媒が担持されている、改質ガス酸化触媒。また改質ガスに酸素を混入させ上記酸化触媒と接触させ、一酸化炭素を選択的に酸化させる酸化方法。

【効果】 改質ガス中一酸化炭素のみを酸化し、水素を酸化しないため、処理した改質ガスを燃料電池の燃料として用いた場合、電極触媒の被毒がなく、水素の浪費も防げる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子サイズレベルの細孔を有する担体に、触媒が担持されていることを特徴とする改質ガス酸化触媒。

【請求項2】 上記分子サイズレベルの細孔を有する担体がゼオライトであることを特徴とする請求項1に記載の改質ガス酸化触媒。

【請求項3】 上記細孔の直径が0.4乃至2nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の改質ガス酸化触媒。

【請求項4】 上記触媒が、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト及び鉄より選ばれる1種又は2種以上の混合物若しくは合金である請求項1、2又は3に記載の改質ガス酸化触媒。

【請求項5】 上記触媒が白金である請求項1、2、3又は4に記載の改質ガス酸化触媒。

【請求項6】 水素ガスを主成分とし、微量の一酸化炭素を含有する改質ガスへ、酸素ガスを混入しながら、分子サイズレベルの細孔を有する担体に触媒が担持された改質ガス酸化触媒と接触させることにより、上記一酸化炭素を選択的に酸化させることを特徴とする改質ガス中一酸化炭素の酸化方法。

【請求項7】 上記接触温度が100℃以上300℃以下であることを特徴とする請求項6に記載の改質ガス中一酸化炭素の酸化方法。

【請求項8】 上記混入させる酸素ガスの量が改質ガス中に存在する一酸化炭素に対し体積比で0.5倍乃至2倍であることを特徴とする請求項6又は7に記載の改質ガス中一酸化炭素の酸化方法。

【請求項9】 上記酸化方法において、酸化触媒を1分割の触媒充填層又はこれを2分割以上にして直列に接続した触媒充填層とし、改質ガスと酸素の混合ガスの全量を一時に、又は酸素ガスを分割して各充填層に導入して接触させることを特徴とする請求項6、7又は8に記載の改質ガス中一酸化炭素の酸化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料電池等の燃料に用いられる、水素を主成分とする改質ガス中の一酸化炭素を酸化するための酸化触媒及び酸化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池にはリン酸型燃料電池と同様白金系の電極触媒が使われるが、固体高分子型燃料電池の場合、リン酸型燃料電池と異なり、低温（通常100℃以下）で運転されるため、一酸化炭素による電極触媒の被毒という問題がより深刻に生じていた。燃料電池で用いられる燃料の水素ガスの供給源としては、コスト等の問題からメタン等を改質して作る改質ガスが用いられることが多いが、この改質ガス中には一酸化炭素が1%程度含まれており、この一酸化炭素により

電極触媒が被毒され電池性能が得られないという事態が生じていた。

【0003】このことより、改質ガスを用いながら所望の電池性能を得るためには、予めこの一酸化炭素量を当初の1/100程度以下に低減した後、供給することが必要となる。この様な考えからGottesfeld等は、燃料電池へ供給する改質ガスに2%程度の酸素ガスを混合し、①白金担持（3重量%）のγ-アルミナ触媒により共存する一酸化炭素を予め酸化して無毒な二酸化炭素にする方法や、②燃料電池内の電極触媒上で共存する一酸化炭素を二酸化炭素へ酸化する方法を提案している（M.T.Paffett, S.Gottesfeld 等、The Treatment of CO Poisoning in Low Temperature Fuel Cells by the Injection of Oxygen or Air into the Anode FeedStream, 1990 Fuel Cell Seminar 予稿集）。

【0004】しかし、上記の方法では酸素による酸化反応の選択性が低いため、改質ガスの主成分であり、燃料となる水素ガスが同時に多量に酸化浪費され、燃料利用効率の低下を引き起していた。このように水素ガスが多量に酸化される理由として、γ-アルミナ又は電極触媒担体（カーボンブラック）上では、触媒が担体上に露出しており、これに一酸化炭素や酸素ガスが吸着し、そこで酸化されて無害な二酸化炭素となるが、このとき水素ガスも同様に吸着し酸化されてしまっていた。水素の吸着速度は気相中の水素ガス分圧に比例するため、量の多い水素ガスの酸化量が多くなるものと考えられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、燃料電池の燃料として用いられる改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化し、水素ガスの酸化による損失を抑制することにより、燃料電池として用いた場合の電池性能を確保しさらに燃料効率を落とさないことを可能とする、改質ガスの酸化触媒及び改質ガス中一酸化炭素の酸化方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明は、分子サイズレベルの細孔を有する担体に触媒が担持されている改質ガス酸化触媒である。細孔を有する担体としては特にゼオライトが細孔のサイズ等から好適であり、そのような細孔の直径としては、0.4乃至2nmの範囲であることが望ましい。担持する触媒としては、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト又は鉄より選ばれる1種又は2種以上の混合物若しくは合金が用いられるが、中でも白金はその触媒性能の高さなどから特に好ましいものである。

【0007】また他の発明は、水素ガスを主成分とし、微量の一酸化炭素を含有する改質ガスへ、酸素ガスを混入しながら、上記改質ガスの酸化触媒と接触させること

10

20

30

40

50

により、上記一酸化炭素を選択的に酸化させる、改質ガス中一酸化炭素の酸化方法である。なお、上記接触温度は100℃以上300℃以下であることが望ましく、また混入する酸素ガスの量は、改質ガス中に存在する一酸化炭素に対し、体積比で0.5倍乃至2倍であることが望ましい。

【0008】このような本発明の改質ガス酸化触媒及び改質ガス中一酸化炭素の酸化方法を採用することにより、当初改質ガス中に1%程度存在する一酸化炭素は白金等の触媒の触媒作用により、電極触媒に対して無毒な二酸化炭素へと酸化され、これを燃料電池の燃料として供給しても電極触媒への被毒は非常に少なくすむ。さらに、混入させる酸素ガスの90%以上が、一酸化炭素の酸化のみに使用され、水素ガスの酸化による減少が非常に少なくなるため、燃料電池の燃料として用いた場合、燃料効率を落とさずにすむものである。

#### 【0009】

【作用】ゼラオイト等の細孔を有する担体とガスを接触させると、ガスはそれら担体に存する0.4乃至2nmの径の細孔内を、その細孔壁と衝突を繰り返しながら通過する。その通過速度は分子の重量が重い程遅くなり、またゼラオイト等の担体の細孔内には極性基が多数存在するため、一酸化炭素の如き分子重量が重く、双極性の分子は、水素のように軽くて無極性の分子より細孔内に吸着されやすい。そのため一酸化炭素や酸素が細孔内に滞留する時間は水素に比べて著しく長くなり、その間、細孔内に超微粒子として担持された白金等の触媒に吸着、酸化反応を起こす機会が増大するものである。このときの細孔の径は0.4乃至2nmであることが望ましく、径が0.4nm未満であると一酸化炭素等の分子が通過しにくくなり、2nmを越えると、一酸化炭素が細孔壁と衝突しにくくなり、吸着されにくくなるため好ましくない。

【0010】また本発明の改質ガス中一酸化炭素の酸化方法において、酸化反応時、接触温度を100℃以上300℃以下とするのは、100℃未満では反応速度が著しく低下してしまい、また300℃を超えると一酸化炭素選択率が低下し好ましくないためである。なお、さらに高い一酸化炭素選択率が必要な場合は、100℃以上250℃以下の温度で接触させるのが望ましい。また、酸素ガスの量を一酸化炭素の量の0.5倍乃至2倍としたのは、0.5倍が一酸化炭素を完全に酸化するのに必要な当量であり、0.5倍未満だと未酸化の一酸化炭素が残存してしまい、2倍を超えると過剰の酸素ガスが多くなりすぎ、その分

水素ガスが酸化され、水素浪費が多くなるためである。なお、より水素の浪費を抑えたい場合は、酸素ガスの量を一酸化炭素の0.5倍乃至1倍とするのが望ましい。充填層は1分割でも従来技術に比べて好ましい結果が得られるが、充填層を分割して直列に接続し、各充填層に小分けした酸素を導入すると、本発明酸化触媒の一酸化炭素選択性の高さ故、水素酸化に使われる酸素の割合が一層低下し、より一酸化炭素選択性の向上を図ることができる。

#### 10 【0011】

【実施例】本発明の一実施例を以下に示す。十分にNa<sup>+</sup>イオン型としたゼラオイトA (Na<sub>12</sub>(Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>)·27H<sub>2</sub>O)の2gを2価の白金アンミン塩水溶液200ml(ゼラオイト中の全イオン交換量の30%相当の白金を含有)に投入し、混合後12時間放置した。その後吸引ろ過、水洗後110℃で2時間乾燥しプレスで固形化した後粉碎し、ふるいで分級して80~100メッシュの粒度に揃えたものを得た。これを内径4mmのガラス反応管に0.1g充填し、これを電気炉内にセットした。

20 【0012】その後反応管を500℃に加熱しながらO<sub>2</sub>を60分間流して酸化し、さらにH<sub>2</sub>を60分間流して還元することにより、ゼラオイト上の白金アンミン塩を金属白金(Pt)とした(なおこの時の白金担持率は6.4重量%であった)。この反応管へ水素(H<sub>2</sub>)と一酸化炭素(CO)の混合ガス(H<sub>2</sub>/CO=99/1)及び酸素ガス(O<sub>2</sub>)をマスフローコントローラを用いて種々の混合比で混合したものを導入した。反応生成ガスはガスクロマトグラフ装置に導き、生成ガス中のH<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>量を定量した。なお、反応温度は150~350℃、酸素濃度0.5~2%で変化させ、接触時間(=触媒充填層の空体積/反応ガス供給速度)を種々変化させ、COの選択酸化性を調べた。

30 【0013】その結果、一酸化炭素から二酸化炭素への転化率及びCO選択性と反応温度との関係を接触時間0.3秒の場合について表1に示す(ガス混合比は98% H<sub>2</sub>、1%CO、1%O<sub>2</sub>であり、H<sub>2</sub>選択率=(100%-CO選択率)で計算される。この表より、200℃~250℃近辺で転化率は最大となり、その値は90%以上にも到達していた。また酸化反応のCO選択率は、低温になるほど高くなり、150℃では63%に達し、残りの37%の酸素が水素酸化に用いられていた。

#### 【0014】

#### 【表1】

40

| 触媒   | 実施例   |       | 比較例   |       |
|------|-------|-------|-------|-------|
|      | 最大転化率 | CO選択率 | 最大転化率 | CO選択率 |
| 150℃ | 97%   | 63%   | 85%   | 42%   |
| 200℃ | 96%   | 55%   | 93%   | 41%   |
| 250℃ | 95%   | 46%   | 83%   | 39%   |
| 300℃ | 86%   | 40%   | 60%   | 32%   |
| 350℃ | 60%   | 30%   | —     | —     |

【0015】また図1には一酸化炭素濃度1%、反応温度200℃のときの酸素濃度による選択性への影響を示した〔U(O<sub>2</sub>)COは混入した酸素ガスのうち一酸化炭素の酸化に使われる割合(CO選択率)を示し、U(O<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>は水素の酸化に使われる割合(H<sub>2</sub>選択率)を示す〕。図1よりO<sub>2</sub>濃度が低いほどCO選択性が高くなり、0.5%O<sub>2</sub>ではU(O<sub>2</sub>)COが90%であった。すなわち99%の水素中にわずか1%しか存在しない一酸化炭素の酸化に、混入した酸素ガスの90%が利用され、極めて高い選択率となっている。

#### 【0016】

【従来例】バイヤープロセスによって製造されたジブナイトを成型活性化したγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体(比表面積160m<sup>2</sup>/g)2gに塩化白金酸水溶液10ml(6.4重量%相当の白金含有)に投入した後、戸過乾燥後実施例1と同様にして80~100メッシュの粒度に揃えた。この0.1gを実施例1と同様にガラス反応管へ充填し、酸素酸化、水素還元処理をして金属白金アルミナ触媒(担持率6.4重量%)とした。その後、実施例1と同様にして混合ガスの酸化反応を行なった。

【0017】その結果、一酸化炭素から二酸化炭素への転化率及びCO選択率と反応温度との関係を表1に示す。この表よりどの温度でも実施例に比べて転化率が低\*

\*いのみならず、CO選択率が低く、一酸化炭素の酸化に使われるのは混入した酸素のうち半分以下となっている。

【0018】また図2に一酸化炭素濃度1%、反応温度200℃のときの酸素濃度による選択率への影響を示した。この図2よりどの酸素濃度範囲でもH<sub>2</sub>選択率がCO選択率を上回っていることがわかる。

#### 【0019】

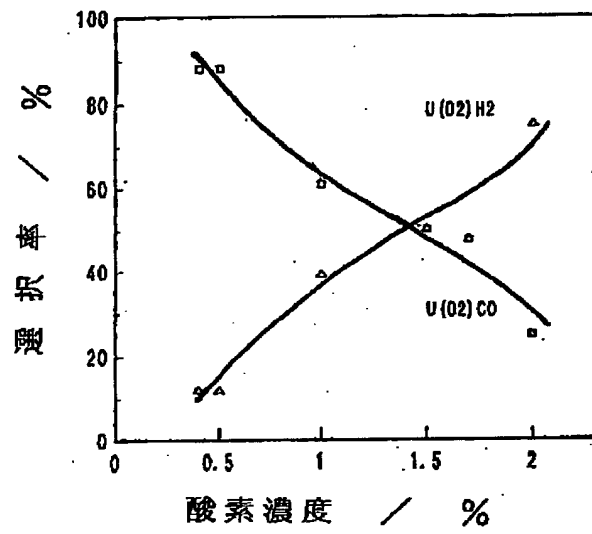
【発明の効果】本発明の改質ガス酸化触媒及び該触媒を用いた改質ガス中一酸化炭素の酸化方法によれば、改質ガス中に微量に存在する一酸化炭素を選択的に酸化することができ、あわせて水素ガスの酸化による浪費を抑制することができる。そのため本発明の酸化方法で処理した改質ガスを燃料電池の燃料として用いれば、一酸化炭素残存量が少ないため電極触媒を被毒することがなく、また水素ガスの浪費がないことから高い電池特性、高い燃料利用効率を得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における酸素濃度によるCO選択率及びH<sub>2</sub>選択率への影響を示す図である。

【図2】従来例における酸素濃度によるCO選択率及びH<sub>2</sub>選択率への影響を示す図である。

【図1】



【図2】

